

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-029719

(43)Date of publication of application : 29.01.2002

---

(51)Int.Cl. C01B 31/02  
B82B 1/00  
B82B 3/00  
D01F 9/14  
D01F 9/24

---

(21)Application number : 2000-389471

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 21.12.2000

(72)Inventor : OTANI ASAO

(30)Priority

Priority number : 2000137242 Priority date : 10.05.2000 Priority country : JP

---

(54) CARBON NANOTUBE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new carbon nanotube which is inexpensively produced in large quantities by a solid-phase method and whose diameter can be controlled, and to provide a method of producing the same.

SOLUTION: (1) The carbon nanotube is obtained by keeping a raw material of a carbon precursor resin at 500 to 3,000° C for 0.5 to 24 h so as to allow the raw material to crystallize. (2) Core particles comprising a polymer, which is decomposed and gasified when it is heat treated, are each coated with a carbon precursor resin and then dispersed in a matrix polymer which is decomposed and gasified when it is heated. The obtained dispersion is subjected to melt-spinning, infusibilized and carbonized.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-29719

(P2002-29719A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F. I	テームコード* (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	4 L 0 3 7
3/00		3/00	
D 0 1 F 9/14		D 0 1 F 9/14	
9/24	5 5 1	9/24	5 5 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-389471 (P2000-389471)

(22) 出願日 平成12年12月21日 (2000.12.21)

(31) 優先権主張番号 特願2000-137242 (P2000-137242)

(32) 優先日 平成12年5月10日 (2000.5.10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 1999年12月1日～3日 炭素材料学会主催の「第26回炭素材料学会年会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大谷 朝男

群馬県桐生市菱町五丁目642-5

(74) 代理人 100097928

弁理士 岡田 数彦

Fターム (参考) 4G046 CA04 CC03

4L037 CS03 FA02 FA03 FA04 PA46

PC05 PS02

(54) 【発明の名称】 カーボンチューブ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安価な固相法で得られ且つ大量生産可能であり、しかも、外径のコントロールが出来る、新規なカーボンチューブ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (1) 炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間保持することにより炭素晶化されているカーボンチューブ、および、

(2) 炭素前駆体樹脂を熱処理により分解消失するポリマーから成るコア粒子に被覆させ、加熱により分解消失するマトリックス用ポリマー中に分散させて溶融紡糸し、次いで、不融化した後に炭素化する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間保持することにより炭素化されていることを特徴とするカーボンチューブ。

【請求項2】 炭素前駆体樹脂がフェノール樹脂である請求項1記載のカーボンチューブ。

【請求項3】 外径が0.2～100μmである請求項1又は2に記載のカーボンチューブ。

【請求項4】 炭素前駆体樹脂を熱処理により分解消失するポリマーから成るコア粒子に被覆させ、加熱により分解消失するマトリックス用ポリマー中に分散させて溶融紡糸し、次いで、不融化した後に炭素化することを特徴とするカーボンチューブの製造方法。

【請求項5】 炭素前駆体樹脂がフェノール樹脂である請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】 コア粒子のポリマーがマレイン酸変性低密度ポリエチレン樹脂である請求項4又は5に記載の製造方法。

【請求項7】 マトリックス用ポリマーが高密度ポリエチレン樹脂である請求項4～6の何れかに記載の製造方法。

【請求項8】 窒素雰囲気下で500～3000℃にて0.5～24時間保持することにより炭素化処理する請求項4～7の何れかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カーボンチューブ及びその製造方法およびに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 カーボンチューブは、電子放出材料、水素吸蔵用材料、吸着濾過材料などに使用される。ここで言うカーボンチューブとは、外径がnmサイズからμmサイズの中空状の炭素繊維である。気相成長炭素の中には、カーボンナノチューブと呼ばれるnmサイズのもの、中空状ではないが気相成長炭素繊維(VGCF)と呼ばれるμmサイズのものなどが知られている。

【0003】 従来、上記の気相成長炭素は、主として、Fe、Co、Ni等の遷移金属触媒を使用した気相合成法により製造されている。気相合成法には、アーク放電法、レーザー蒸発法、熱CVD法などがある。アーク放電法は、例えば、特開平7-165406号公報、特開平7-197325号公報などに提案され、レーザー蒸発法は、例えば特開平10-273308号公報などに提案され、熱CVD法は、例えば、特公平3-64606号公報、特公平3-77288号公報などに提案されている。

【0004】 しかしながら、上記の気相合成法は、カーボンチューブの外径をnmからμmまでコントロールすることが出来ないばかりか、大量生産には向かない。しかも、通常、外径が1～70nm程度のものしか製造

することが出来ず、外径の大きなものは製造することが出来ない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、安価な固相法で得られ且つ大量生産可能であり、しかも、外径のコントロールが出来る、新規なカーボンチューブ及びその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の第1の要旨は、炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間保持することにより炭素化されていることを特徴とするカーボンチューブに存する。

【0007】 そして、本発明の第2の要旨は、炭素前駆体樹脂を熱処理により分解消失するポリマーから成るコア粒子に被覆させ、加熱により分解消失するマトリックス用ポリマー中に分散させて溶融紡糸し、次いで、不融化した後に炭素化処理することを特徴とするカーボンチューブの製造方法に存する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 先ず、説明の便宜上、本発明の製造方法について説明する。

【0009】 本発明の製造方法においては、先ず、炭素前駆体樹脂を熱処理により分解消失するポリマーから成るコア粒子に被覆させる。

【0010】 上記の炭素前駆体樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド等が挙げられ、好ましくはフェノール樹脂である。

【0011】 上記の熱処理により分解消失するポリマーとは、後述する炭素化の熱処理条件において、昇温と共に分解してガス化するポリマーを意味する。すなわち、分解温度が炭素化の熱処理温度より低いポリマーであればよい。斯かるポリマーの具体例としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン、ポリスチレン等のオレフィン系ポリマー、ポリオキシメチレン等の異原子分子を含むポリマー等が挙げられ、好ましくはマレイン酸変性低密度ポリエチレン樹脂である。

【0012】 本発明におけるコア粒子は、上記の様なポリマーから形成され、コア粒子の製造には公知の方法を適用することが出来る。例えば、ポリマーを溶媒に溶解させてスプレードライヤーで処理して粒子化する方法、高速気流中で行なわれる衝撃法などが挙げられる。コア粒子の直径を制御することにより、カーボンチューブの外径をコントロールすることが出来る。なお、コア粒子の製造の際、ポリマーを溶解させるのに使用する溶媒は、ポリマーの種類により適宜選択される。上記のポリマーの場合は、例えば、キシレン、テトラヒドロフラン、DMSO、n-メチルピロリドン等が使用される。これらの中ではテトラヒドロフランが好適である。

【0013】炭素前駆体樹脂をコア粒子に被覆させる方法としては、公知の被覆方法を適用すればよく、例えば、炭素前駆体樹脂の溶液中にコア粒子を分散させてスプレードライヤーで処理して溶媒を乾燥除去する方法などが挙げられる。この際、炭素前駆体樹脂とコア粒子の配合量を制御することによりカーボンチューブの壁厚をコントロールすることが出来る。なお、炭素前駆体樹脂の溶液の調製の際に使用する溶媒は、炭素前駆体樹脂の種類により適宜選択される。上記の炭素前駆体樹脂の場合は、メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、ジオキサン等のケトン類が使用される。これらの中ではメタノールが好適である。

【0014】次いで、本発明においては、炭素前駆体樹脂が被覆されたコア粒子（マイクロカプセル）を加熱により分解消失するマトリックス用ポリマー中に分散させて溶融紡糸する。

【0015】上記の加熱により分解消失するマトリックス用ポリマーとは、後述する炭素化の熱処理条件において分解消失するポリマーを意味する。すなわち、分解温度が炭素化温度より低いポリマーであればよい。斯かるポリマーの代表例としてはポリエチレン樹脂が挙げられ、紡糸性などを考慮すると、側鎖の少ない直鎖タイプの高分子量のポリエチレン樹脂が好ましい。

【0016】マトリックス用ポリマー中へのマイクロカプセルの分散割合は、マトリックス用ポリマー100重量部に対し、通常10～80重量部、好ましくは20～70重量部とされる。マトリックス用ポリマー中へのマイクロカプセルの分散は、通常、ドライブレンド法が採用され、溶融紡糸は常法に従って行なわれる。溶融紡糸により、マトリックス用ポリマーが繊維軸方向に延伸されるため、マトリックス用ポリマー中のマイクロカプセル（炭素前駆体樹脂）も細い繊維状に引き延ばされる。この際、延伸率を制御することにより、カーボンチューブの外径や壁厚をコントロールすることが出来る。

【0017】次いで、本発明においては、上記で得られた繊維を不融化处理する。不融化处理は、未硬化の繊維を酸性触媒とアルデヒド類（硬化溶液）で硬化する一般的方法でよい。斯かる方法は、炭素前駆体樹脂がフェノール樹脂（フェノール樹脂ブレンドポリマー繊維）の場合に好適であり、上記の酸性触媒としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸など、上記のアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサン等が使用される。

【0018】具体的には、例えば、フェノール樹脂ブレンドポリマー繊維をホルマリンと塩酸を主成分とする溶液に浸漬し、アンモニアで中和してから十分に水洗し、加熱乾燥すればよい。また、アルデヒド類の混合水溶液中で未硬化のフェノール樹脂ブレンドポリマー繊維の外層部分を予備硬化後、アンモニア、ヘキサメチレンテトラミン、尿素、水酸化カリウム等の塩基性触媒と上記の

アルデヒド類との混合水溶液に浸漬して繊維の内部までに更に硬化を行ってもよい。

【0019】次いで、本発明においては、上記の不融化处理された繊維を高温で焼成することにより炭素化处理する。炭素化处理は、通常、窒素雰囲気下に行われ、通常500～3000℃（好ましくは600～1500℃）にて0.5～24時間（好ましくは1～10時間）保持して行なわれる。焼成の際の昇温速度は、通常0.1～20℃/min、好ましくは1～10℃/minである。

【0020】次に、本発明のカーボンチューブについて説明する。本発明のカーボンチューブは、例えば前記製造方法で得られるが、炭素前駆体樹脂を原料とし且つ500～3000℃にて0.5～24時間、好ましくは1～10時間保持することにより炭素化されていることを特徴とする。

【0021】すなわち、本発明のカーボンチューブは、従来の気相合成法により製造されたカーボンチューブに比し、原料と処理温度によって結晶化度の制御が可能であるという特徴を有する。そして、斯かる結晶化度は上記の焼成条件によって規定される。

【0022】本発明のカーボンチューブは炭素前駆体であるフェノール樹脂を焼成したものであることが好ましい。そして、前述の製造方法による場合は、コア粒子の粒子径や炭素前駆体樹脂とコア粒子の配合量を制御することにより、カーボンチューブの外径をコントロールすることが出来、従来の気相合成法により製造されたカーボンチューブよりも外径が大きいカーボンチューブを得ることが出来る。

【0023】すなわち、本発明のカーボンチューブは、外径が0.2μm以上であることが好ましく、0.2～100μmであることが更に好ましい。斯かる外径のカーボンチューブは、従来法では得られておらずに新規である。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1

<コア粒子の調製>マレイン酸変性低密度ポリエチレン樹脂100重量部を70℃に加熱したテトラヒドロフラン100重量部に溶解した後、スプレードライヤーを使用して粒子化した。得られたコア粒子の直径は約5μmであった。

【0026】<マイクロカプセルの調製>炭素前駆体樹脂としてフェノール樹脂を使用した。フェノール樹脂を10倍重量のメタノールに溶解し、次いで、フェノール樹脂と同重量（1：1）のコア粒子を添加して分散させた後、スプレードライヤーで処理し、フェノール樹脂で被覆されたコア粒子（マイクロカプセル）を得た。

【0027】＜マイクロカプセルのマトリックス用ポリマー中への分散＞マトリックス用ポリマーとして高密度ポリエチレン樹脂を使用した。上記のマイクロカプセルと高密度ポリエチレン樹脂とを3：7重量比で混合した。混合はドライブレンド法で行い、その際、通常の粉体混合機を使用した。

【0028】＜熔融紡糸＞上記で得られたマイクロカプセルとマトリックス用ポリマー（高密度ポリエチレン樹脂）との混合物を150℃の温度で延伸して熔融紡糸した。

【0029】＜不融化＞上記で得られた繊維を硬化溶液（ホルマリン：50重量%、塩酸：50重量%の水溶液）に0.5℃/min. の速度で通過させた後、95℃で24時間保持して不融化し、アンモニアで中和してから十分に水洗し乾燥した。

【0030】＜炭素化＞上記で得られた不融化繊維を窒素雰囲気下において5℃/min. で昇温して1000℃で1時間保持して炭素化した。その結果、コア粒子（マレイン酸変性低密度ポリエチレン樹脂）及びマトリックス用ポリマー（高密度ポリエチレン樹脂）の何れもが分解して消失し、フェノール樹脂から形成されたカーボンチューブが得られた。カーボンチューブの平均サイズは、直径が350nm、口径が150nm、壁厚が100nm、全長は長いものが5μmであった。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、製造するカーボンチューブの径のコントロールが出来るカーボンチューブの製造方法を提供することが出来、更には径の大きいカーボンチューブを提供することが出来る。